

VU Research Portal

Characterization of Non-covalent Interactions in Self-assembling Systems

Petelski, A.N.

2019

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Petelski, A. N. (2019). *Characterization of Non-covalent Interactions in Self-assembling Systems*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

SAMENVATTING

Zelf-assemblerende supramoleculaire chemie is een tak van chemie die de spontane associatie van moleculaire soorten bestudeert. Sinds zijn geboorte met de Nobelprijzen Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn en Charles J. Pedersen, hebben chemici niet-covalente interacties gebruikt om complexe moleculaire structuren met specifieke functies te verkrijgen. **Dit proefschrift bestudeert verschillende zelf-assemblerende systemen op basis van melamine (M), cyaanuurzuur (CA) en sommige van hun derivaten. Het werk richt zich voornamelijk op systemen die zijn opgebouwd via waterstofbruggen.**

Binnen de overlap van supramoleculaire en organische chemie is niet-covalente synthese ontstaan. Het samenvoegen van dit gebied van chemie met gebieden zoals materiaalkunde en nanotechnologie heeft geleid tot het verkrijgen van zelf-assemblerende materialen. Deze nieuwe generatie materialen, die tevens geïnspireerd zijn door de spontane processen uit de natuur, hebben een grote belangstelling bevorderd voor potentiële technologische toepassingen. Bijvoorbeeld, in bottom-up-methoden voor de ontwikkeling van efficiëntere nanotechnologie. Binnen deze methode zijn moleculen bouwstenen om materialen blok voor blok te construeren. **Eén van de hoofddoelstellingen van dit proefschrift is dus bij te dragen aan het begrijpen van de aard van zelf-assemblerende processen door de structuur-elektronische karakterisering van M- en CA-supramoleculen.**

Aan de andere kant, naast experimenten en theorie, vertegenwoordigen simulatie-experimenten de derde pijler van de wetenschap. Theoretische studies van supramoleculaire systemen heeft onderzoekers in staat gesteld vele fenomenen van dit veld uit te leggen en heeft een veelbelovende manier geplaveid voor het rationele ontwerp van materialen. Daarom is een van de andere hoofddoelen van dit proefschrift **het verkrijgen van informatie over structuur en energie die zou kunnen leiden tot het kunnen onderscheiden of een moleculair systeem betere zelf-assemblerende vermogens heeft dan een andere.**

Voor de karakterisering van de verschillende moleculaire systemen die hier zijn onderzocht, zijn verschillende elektronische structuuranalyses uitgevoerd in het kader van de dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT). Door het gebruik van middelen van de Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), werd een verkennend onderzoek uitgevoerd naar de elektronische ladingsdichtheid. Ladingsoverdrachtenergieën en elektronische populaties zijn ook geanalyseerd met behulp van de Natural Bond Orbitals (NBO) methode. Tot slot, binnen de Kohn-Sham Molecular Orbital Theory, is een uitvoerige analyse van de interactie-energieën en de decompositie van de energie uitgevoerd, samen met Voronoi Deformatiedichtheid (VDD) analyses.

Dit proefschrift is als volgt georganiseerd:

Een kort historische achtergrond van supramoleculaire chemie en de specifieke termen van het veld worden in **Hoofdstuk I** geïntroduceerd. De thermodynamica van het zelf-assemblageproces wordt ook beschreven. Vervolgens wordt de definitie van de waterstofbrug gepresenteerd, samen met kenmerken zoals sterkte, classificatie en aard. Ten slotte worden het doel en de doelstellingen van dit proefschrift uiteengezet.

In **Hoofdstuk II** wordt een korte beschrijving gegeven van de gebruikte methoden. Allereerst worden de DFT-methode en basissets die in het proefschrift zijn gebruikt gepresenteerd. Daarna komen basisconcepten van de energie-decompositie-analyse en een samenvatting van de QTAIM- en de NBO-theorieën aan bod.

In **Hoofdstuk III** worden enkele waterstofbrug- en halogeenbrug-gebonden supramoleculen van **M** en een geselecteerde set van CA-derivaten onderzocht. Dit omvat het trithiocyanuurzuur, mono-gechloreerde en mono-gebromeerde cyanuurzuur. Een analyse van de verdeling van de elektronische ladingsdichtheid in het kader van QTAIM- en NBO-analyse is uitgevoerd om hun interacties te karakteriseren en om te onderzoeken hoe de binnenkomende monomeren **M** storen. Een selectie van aromaticiteitsindices werd berekend voor de triazinering van **M**. Uit de studie blijkt dat de analoog met broom net zulke sterke complexen kan vormen als die van melamine en cyanuurzuur. Het samenspel van intra-moleculaire interacties wordt ook onthuld.

De moleculaire factoren die het zelf-assemblageproces van de rozet van CA en M bepalen, worden behandeld in **Hoofdstuk IV**. Door een grondige topologische analyse konden we vaststellen dat, ondanks dat het systeem geen netto-coöperatief effect vertoont, sommige interacties sterker zijn dan andere. Onze berekeningen komen overeen met kristallografische gegevens en met de vondst van een nieuwe fase van deze verbindingen in de vaste toestand.

In **Hoofdstuk V** wordt het zelf-assemblerende vermogen van CA onthuld. Het is aangetoond dat het molecuul zelf verschillende supramoleculaire rangschikkingen kan vormen wanneer het wordt afgezet als een monolaag en deze kunnen naast elkaar bestaan binnen dezelfde laag. Door middel van een QTAIM- en NBO-analyse hebben we gedemonstreerd dat, terwijl één opstelling de aanwezigheid van coöperativiteit vertoont, de andere grotere bindende energieën vertoont.

Als het gaat om M, is het bekend dat de geleidelijke hydrolyse van deze verbinding leidt tot het verkrijgen van CA. In **Hoofdstuk VI** onderzoeken we via een grondige energieanalyse de zelf-assemblerende capaciteit van het eerste hydrolyse-bijproduct van M, dat ammeline (AM) wordt genoemd. De berekeningen laten zien dat AM superieurder is dan M als zelf-assemblerende bouwsteen om cyclische rozetten (hexameren) te vormen. Deze uitkomst werd niet alleen bewezen door een grotere paar-interactie in AM, maar ook door de aanwezigheid van een sterk synergistisch effect.

Gezien de relevantie van M- en AM-rozetten, hebben we vervolgens een computationele studie uitgevoerd van deze systemen en hun interacties met monovalente kationen en anionen. In **Hoofdstuk VII** laten we zien dat M- en AM-rozetten effectieve supramoleculen zijn om ionen selectief te herkennen. Tenslotte, hoewel elk hoofdstuk zijn eigen conclusie heeft, wordt in **Hoofdstuk VIII** de algemene conclusie van dit proefschrift uiteengezet.